



## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11) Publication number: 01123787 A

(43) Date of publication of application: 16.05.89

(51) Int. Cl.

B41M 5/18

(21) Application number: 62282079

(71) Applicant: RICOH CO LTD

(22) Date of filing: 10.11.87

(72) Inventor: YAGUCHI HIROSHI

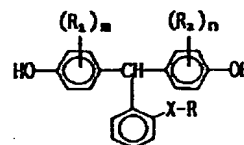
(54) THERMAL RECORDING MATERIAL

COPYRIGHT: (C)1989,JPO&amp;Japio

(57) Abstract:

**PURPOSE:** To markedly enhance color forming sensitivity while maintaining characteristics such as ground brightness, by using a compound having a heat generating region below its own melting point, as a color developer.

**CONSTITUTION:** A heat generating modification product of a compound of the formula (X is -COO- or -O-, R is hydrogen, or alkyl or aryl, each of  $R_1$  and  $R_2$  is independently hydrogen, methyl, ethyl or a halogen, and each of m and n is an integer of 1 or 2) is particularly pavorably used as a color developer. The heat generating modification product can be easily obtained from the compound by a heat treatment, and the solubility of the modification product in water is extremely low. Therefore, the modification product hardly causes fogging in a mixed liquid containing the modification product and a leuco dye, and when the mixed liquid is applied to a base and is dried, a thermal recording material having a high ground brightness can be obtained.



BEST AVAILABLE COPY

⑬ 日本国特許庁(JP)

⑭ 特許出願公開

⑯ 公開特許公報(A) 平1-123787

⑰ Int. Cl.<sup>4</sup>  
B 41 M 5/18

識別記号  
108

庁内整理番号  
6956-2H

⑱ 公開 平成1年(1989)5月16日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全6頁)

⑳ 発明の名称 感熱記録材料

㉑ 特 願 昭62-282079

㉒ 出 願 昭62(1987)11月10日

㉓ 発 明 者 矢 口 宏 東京都大田区中馬込1丁目3番6号 株式会社リコー内  
㉔ 出 願 人 株 式 会 社 リ コ ー 東京都大田区中馬込1丁目3番6号  
㉕ 代 理 人 弁 理 士 池 浦 敏 明 外1名

明 細 書

1. 発明の名称

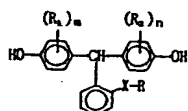
感熱記録材料

2. 特許請求の範囲

(1) 支持体上にロイコ染料と該ロイコ染料を熱時発色せしめる顕色剤とを支持させてなる感熱記録材料において、該顕色剤がそれ自体の融点よりも低い温度域に発熱する温度範囲を有する化合物であることを特徴とする感熱記録材料。

(2) 前記顕色剤がそれ自体の融点より高い温度まで加熱された溶融状態から冷却固化することにより得られた発熱性化合物である特許請求の範囲第1項に記載の感熱記録材料。

(3) 前記発熱性化合物が下記一般式で示される化合物である特許請求の範囲第2項に記載の感熱記録材料。



(式中、Xは-COO-又は-O-を、Rは水素原子、アルキル基、又はアリール基を、R<sub>1</sub>及びR<sub>2</sub>は夫々独立に水素原子、メチル基、エチル基又はハロゲン原子を、並びにn及びnは1又は2の整数を、夫々表わす。)

3. 発明の詳細な説明

〔技術分野〕

本発明は感熱記録材料に関し、更に詳しくは特定の顕色剤を使用した発色感度の高い感熱記録材料に関する。

〔従来技術〕

近年、感熱記録材料は特にファクシミリへの適用において、高速記録に対応すべく高感度化が要求されており、また一方では用途の多様化によって地肌の微発色、即ち地肌カブリ、のない地肌白色度の保存性の高い特性が望まれている。

従来公知の感熱記録材料において、高感度化するための一般的な技術としては、加えられる熱エネルギーをより有効に発色薬材の溶融に使用すべく、ロイコ染料及び顕色剤の一方あるいは両方を溶解するような性質を有する、所謂増感剤を添

## 特開平1-123787(2)

加する方法がある。しかしながら多くの場合、増感剤の併用は発色溶融反応の共融点降下を引き起こすが、融解ピークのシャープさが失なわれてしまい、結果的に加熱保存時の地肌カブリが発生してしまう。また、増感剤併用時の融解ピークをシャープに保ち、地肌カブリを生じないようにするためには、増感剤の選択範囲が著しく制約されると共に、サーマルヘッドへのカス付着等のマッチング性を含めて高感度化との両立が困難となる場合が多い。

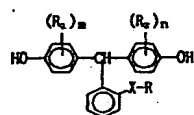
そこで本発明者は、上述の高感度化と他品質との両立に関して、特に印加される熱エネルギーの発色反応への有効利用について鋭意研究した結果、顔色剤としてそれ自体の融点よりも低い温度域に発熱現象を示す温度範囲を有するような化合物を使用することにより、ロイコ染料との溶融発色反応の効率が飛躍的に向上することを見出した。

## 〔目 的〕

本発明の目的は、地肌白色度等の特性を損なわずに著るしく発色感度の高い感熱記録材料を提供

しているわけではない。即ち、一般に入手可能な状態での化合物を発熱性物質に変性することが必要である。市販の化合物を発熱変性体に変化させるための最も簡単な方法としては、例えば融点 $t_c$ での化合物を融点以上の温度 $t_c$ でまで加熱して溶融状態とし、その後 $t_c$ に対して十分に低い温度 $t_c$ でまで冷却して固化する手段が挙げられる。このような熱処理によって、一般に入手可能な状態での化合物が何故発熱現象を示すように変性されるのかについては、厳密には説明されていないが、おそらくは結晶構造の変化による熱エネルギーの収支に起因していると考えられる。

本発明においては、顔色剤として下記一般式で示される化合物の発熱変性体を使用するのが特に好ましい。



(式中、Xは-COO-又は-O-を、Rは水素原子、アル

キル基、又はアリール基を、 $R_1$ 及び $R_2$ は夫々独立に水素原子、メチル基、エチル基又はハロゲン原子を、並びに $m$ 及び $n$ は1又は2の整数を、夫々表わす。)

## 〔構 成〕

本発明によれば、支持体上にロイコ染料と該ロイコ染料を熱時発色せしめる顔色剤とを支持させてなる感熱記録材料において、該顔色剤がそれ自体の融点よりも低い温度域に発熱する温度範囲を有する化合物であることを特徴とする感熱記録材料が提供される。

即ち、本発明においては顔色剤としてそれ自体の融点よりも低い温度域に発熱現象を示す温度範囲を有する化合物を使用することにより、ロイコ染料との溶融発色反応の効率を飛躍的に向上させることができ、地肌白色度等の特性を損なうことなしに、著るしく発色感度が向上したものとなる。このような溶融発色反応の効率向上は、印加された熱エネルギーが上記顔色剤の発熱現象によって一部増幅されて利用されるためと考えられる。

ただ、化合物がその融点よりも低い温度域に発熱現象を示す温度範囲を有するという特性は、一般に市販されている試薬ないし工業薬品が有し

キル基、又はアリール基を、 $R_1$ 及び $R_2$ は夫々独立に水素原子、メチル基、エチル基又はハロゲン原子を、並びに $m$ 及び $n$ は1又は2の整数を、夫々表わす。)

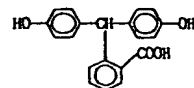
前記一般式で示される化合物からは前記熱処理による発熱変性体が容易に得られ、更に該変性体の水溶性が著るしく低いために、ロイコ染料との混合液でのカブリが殆ど発生せず、しかもこれを支持体上に塗布し乾燥した場合、高い地肌白色度を有する感熱記録材料が得られる。

本発明で使用する前記一般式で示される化合物の具体例としては、例えば以下のようなものが挙げられる。

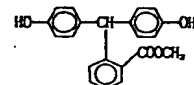
化合物 $R_1$

構 造 式

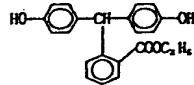
(1)



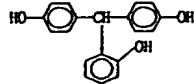
(2)



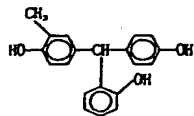
(3)



(4)



(5)



本発明において用いられるロイコ染料は単独又は2種以上混合して適用されるが、このようなロイコ染料としては、この種の感熱材料に適用されているものが任意に適用され、例えば、トリフェニルメタン系、フルオラン系、フェノチアジン系、オーラミン系、スピロピラン系等の染料のロイコ化合物が好ましく用いられる。このようなロイコ染料の具体例としては、例えば、以下に示すようなものが挙げられる。

3-ジエチルアミノ-7,8-ベンズフルオラン、

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-クロロフルオラン、

3-(N-p-トリル-N-エチルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

3-ピロリジノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

2-(N-(3'-トリフルオルメチルフェニル)アミノ)-6-ジエチルアミノフルオラン、

2-(3,6-ビス(ジエチルアミノ)-9-(o-クロルアニリノ)キサンチル安息香酸ラクタム)、

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(p-トリクロルメチルアニリノ)フルオラン、

3-ジエチルアミノ-7-(o-クロルアニリノ)フルオラン、

3-ジブチルアミノ-7-(o-クロルアニリノ)フルオラン、

3-N-メチル-N-アミルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

3-N-メチル-N-シクロヘキシルアミノ-6-

### 特開平1-123787(3)

3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-フタリド、

3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジメチルアミノフタリド(別名クリスタルバイオレットラクトン)、

3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-ジエチルアミノフタリド、

3,3-ビス(p-ジメチルアミノフェニル)-6-クロロフタリド、

3,3-ビス(p-ジブチルアミノフェニル)フタリド、

3-シクロヘキシルアミノ-6-クロロフルオラン、

3-ジメチルアミノ-5,7-ジメチルフルオラン、

3-N-メチル-N-イソブチル-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

3-N-エチル-N-イソアミル-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

3-ジエチルアミノ-7-クロロフルオラン、

3-ジエチルアミノ-7-メチルフルオラン、

メチル-7-アニリノフルオラン、

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-(2',4'-ジメチルアニリノ)フルオラン、

3-(N,N-ジエチルアミノ)-5-メチル-7-(N,N-ジベンジルアミノ)フルオラン、

ベンゾイルロイコメチレンブルー、

6'-クロロ-8'-メトキシベンゾインドリノビリロスピラン、

6'-ブromo-3'-メトキシベンゾインドリノビリロスピラン、

3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-(2'-メトキシ-5'-クロロフェニル)フタリド、

3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-(2'-メトキシ-5'-ニトロフェニル)フタリド、

3-(2'-ヒドロキシ-4'-ジエチルアミノフェニル)-3-(2'-メトキシ-5'-メチルフェ

## 特開平1-123787(4)

ニル)フタリド、

3-(2'-メトキシ-4'-ジメチルアミノフェニル)-3-(2'-ヒドロキシ-4'-クロル-5'-メチルフェニル)フタリド、

3-モルホリノ-7-(N-プロピルトリフルオロメチルアニリノ)フルオラン、

3-ピロリジノ-7-トリフルオロメチルアニリノフルオラン、

3-ジエチルアミノ-5-クロル-7-(N-ベンジルトリフルオロメチルアニリノ)フルオラン、

3-ピロリジノ-7-(ジ-p-クロルフェニル)メチルアミノフルオラン、

3-ジエチルアミノ-5-クロル-7-( $\alpha$ -フェニルエチルアミノ)フルオラン、

3-(N-エチル-p-トルイジノ)-7-( $\alpha$ -フェニルエチルアミノ)フルオラン、

3-ジエチルアミノ-7-(o-メトキシカルボニルフェニルアミノ)フルオラン、

3-ジエチルアミノ-5-メチル-7-( $\alpha$ -フェニルエチルアミノ)フルオラン、

また本発明では顔色剤として前記した発熱性化合物が用いられるが、必要に応じて他の顔色剤を併用することができる。併用される顔色剤としては、前記ロイコ染料を接触時発色させる電子受容性の種々の化合物、例えばフェノール性化合物、チオフェノール性化合物、チオ尿素誘導体、有機酸及びその金属塩等が好ましく適用され、その具体例としては以下に示すようなものが挙げられる。

4,4'-イソプロピリデンビスフェノール、

4,4'-イソプロピリデンビス(o-メチルフェノール)、

4,4'-セカンダリーブチリデンビスフェノール

4,4'-イソプロピリデンビス(2-ターシャリーブチルフェノール)、

4,4'-シクロヘキシリデンジフェノール、

4,4'-イソプロピリデンビス(2-クロルフェノール)、

2,2'-メチレンビス(4-メチル-6-ターシャリーブチルフェノール)、

3-ジエチルアミノ-7-ビペリジノフルオラン、

2-クロル-3-(N-メチルトルイジノ)-7-(p-n-ブチルアニリノ)フルオラン、

3-(N-メチル-N-イソプロピルアミノ)-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

3-ジブチルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

3,6-ビス(ジメチルアミノ)フルオレンスピロ(9,3')-6'-ジメチルアミノフタリド、

3-(N-ベンジル-N-シクロヘキシルアミノ)-5,6-ベンゾ-7- $\alpha$ -ナフチルアミノ-4'-プロモフルオラン、

3-ジエチルアミノ-6-クロル-7-アニリノフルオラン、

3-N-エチル-N-(2-エトキシプロピル)アミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

3-N-エチル-N-テトラヒドロフルフリルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン、

3-ジエチルアミノ-6-メチル-7-メシチジノ-4',5'-ベンゾフルオラン等。

2,2'-メチレンビス(4-エチル-6-ターシャリーブチルフェノール)、

4,4'-ブチリデンビス(6-ターシャリーブチル-2-メチルフェノール)、

1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-ターシャリーブチルフェニル)ブタン、

1,1,3-トリス(2-メチル-4-ヒドロキシ-5-シクロヘキシルフェニル)ブタン、

4,4'-チオビス(6-ターシャリーブチル-2-メチルフェノール)、

4,4'-ジフェノールスルホン、

4,4'-イソプロポキシ-4'-ヒドロキシジフェニルスルホン、

4-ベンジロキシ-4'-ヒドロキシジフェニルスルホン、

4,4'-ジフェノールスルホキシド、

p-ヒドロキシ安息香酸イソプロピル、

p-ヒドロキシ安息香酸ベンジル、

プロトカテキユ酸ベンジル、

没食子酸ステアリル、

## 特開平1-123787(5)

没食子酸ラウリル、  
 没食子酸オクチル、  
 1,7-ビス(4-ヒドロキシフェニルチオ)-3,5-  
 ジオキサヘプタン、  
 1,5-ビス(4-ヒドロキシフェニルチオ)-3-  
 オキサペンタン、  
 1,3-ビス(4-ヒドロキシフェニルチオ)-プロ  
 パン、  
 1,3-ビス(4-ヒドロキシフェニルチオ)-2-  
 ヒドロキシプロパン、  
 N,N'-ジフェニルチオ尿素、  
 N,N'-ジ(α-クロロフェニル)チオ尿素、  
 サリチルアニリド、  
 5-クロロ-サリチルアニリド、  
 2-ヒドロキシ-3-ナフトエ酸、  
 2-ヒドロキシ-1-ナフトエ酸、  
 1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸、  
 ヒドロキシナフトエ酸の亜鉛、アルミニウム、  
 カルシウム等の金属塩、  
 ビス-(4-ヒドロキシフェニル)酢酸メチルエス

テル、

ビス-(4-ヒドロキシフェニル)酢酸ベンジルエ  
 ステル、

1,3-ビス(4-ヒドロキシミル)ベンゼン、

1,4-ビス(4-ヒドロキシミル)ベンゼン、

2,4'-ジフェノールスルホン、

3,3'-ジアリル-4,4'-ジフェノールスルホン、

α,α'-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-α-メチ  
 ルトルエン、

チオシアン酸亜鉛のアンチピリン錯体、

テトラプロモビスフェノールA、

テトラプロモビスフェノールS等、

本発明においては、ロイコ染料及び前記顔色剤  
 を支持体上に結合支持させるために、慣用の種々  
 のバインダーを適宜用いることができる。例えば、  
 ポリビニルアルコール、澱粉及びその誘導体、メ  
 トキシセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、  
 カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、  
 エチルセルロース等のセルロース誘導体、ポリア  
 クリル酸ソーダ、ポリビニルピロリドン、アクリ

ルアミド/アクリル酸エステル共重合体、アクリ  
 ルアミド/アクリル酸エステル/メタクリル酸三元  
 共重合体、スチレン/無水マレイン酸共重合体ア  
 ルカリ塩、イソブチレン/無水マレイン酸共重合  
 体アルカリ塩、ポリアクリルアミド、アルギン酸  
 ソーダ、ゼラチン、カゼイン等の水溶性高分子の  
 他、ポリ酢酸ビニル、ポリウレタン、ポリアクリ  
 ル酸エステル、ポリメタクリル酸エステル、塩化  
 ビニル/酢酸ビニル共重合体、エチレン/酢酸ビ  
 ニル共重合体等のエマルジョンやスチレン/ブタジ  
 エン共重合体、スチレン/ブタジエン/アクリル系  
 共重合体等のラテックス等が挙げられる。

また、本発明においては、ロイコ染料及び前記  
 顔色剤と共に、必要に応じ、更に、この種の感熱  
 記録材料に慣用される補助添加成分、例えば、フ  
 ィラー、界面活性剤、熱可塑性物質(又は溶剤)等  
 を併用することができる。この場合、フィラーと  
 しては、例えば、炭酸カルシウム、シリカ、酸化  
 亜鉛、酸化チタン、水酸化アルミニウム、水酸化  
 亜鉛、硫酸バリウム、クレイ、タルク、表面処理

されたカルシウムやシリカ等の無機系微粉末の他、  
 尿素-ホルマリン樹脂、スチレン/メタクリル酸  
 共重合体、ポリスチレン樹脂等の有機系の微粉末  
 を挙げることができ、また熱可塑性物質としては、  
 例えば、高級脂肪酸又はそのエステル、アミドも  
 しくは金属塩の他、各種ワックス類、芳香族カル  
 ボン酸とアミンとの縮合物、安息香酸フェニルエ  
 ステル、高級直鎖グリコール、3,4-エポキシ-ヘ  
 キサヒドロフタル酸ジアルキル、高級ケトン、そ  
 の他の熱可塑性有機化合物等の50-200℃の程度の  
 融点を持つものが挙げられる。

なお、本発明においては、支持体と感熱発色層  
 の間に、必要に応じアンダーコート層としてフィ  
 ラー、バインダー等を含有する層を設けることも  
 できる。この場合、フィラー及びバインダーの具  
 体例としては、前記感熱発色層において例示され  
 たものと同様のものが挙げられる。

さらに、本発明の感熱記録材料は、サーマルヘ  
 ッド等とのマッチング性向上や、記録画像保存性  
 をより高める等の目的によって、感熱発色層の上

## 特開平1-123787(6)

に保護層を設けることも可能であるが、この場合、保護層を構成する成分としては前記のフィラー、バインダー、熱可塑性物質、界面活性剤等を用いることもできる。

本発明の感熱記録材料は、例えば、前記した各成分を含む感熱発色層形成用塗液を、紙、合成紙、プラスチックフィルムなどの適当な支持体上に塗布し、乾燥することによって製造される。

## 〔効果〕

本発明の感熱記録材料は、顔色剤として発熱性化合物を使用したことから、著るしく発色感度の高いものである。

## 〔実施例〕

次に、本発明を実施例によりさらに詳細に説明する。なお、以下に示す部及び％はいずれも重量基準である。

## 実施例

## (1) 発熱性化合物の調製

一般に市販されている前記化合物具体例Ⅲ(1)の構造式で示される化合物を、約250℃まで加熱

し溶融状態とした後、約25℃の環境下に放置して冷却固化させた。得られた淡黄色の透明固体を粉碎し、その粉末を示差走査熱量計(島津製作所製DSC-30)にて測定したところ、約130℃に極大となるような発熱ピークが現われ、次いで約225℃において融解を示す吸熱ピークが測定された。なお、具体例Ⅲ(1)の化合物について、市販されている状態のままでも同様の測定をしたところ、約130℃での発熱ピークは測定されず、約225℃での融解ピーク即ち吸熱ピークのみが、前記熱変性体と同様に測定された。

更に前記淡黄色固形の熱変性体の発熱時の挙動を調査するため、微量融点測定装置(柳本製作所製MP-S3)にて、該熱変性体を徐々に加熱昇温させながら目視観察したところ、約130℃の温度域で瞬時に白色不透明な結晶体に変化するのが認められ、熱変性体の発熱現象がそれ自体の結晶構造の変化と密接な関係のあることが裏付けられた。

## (2) 印字試験

前記熱変性体の顔色剤としての特性を評価する

ため、下記組成の混合粉体を調製した。

具体例Ⅲ(1)の化合物の熱変性体の粉碎粉末 4部

3-N-メチル-N-シクロヘキシルアミノ-6-メチル-7-アニリノフルオラン 1部

得られた混合粉体を市販の厚さ80 $\mu$ mのPPC用紙と厚さ15 $\mu$ mの透明ポリエステルフィルムとの間にはさみ、ポリエステルフィルム側から熱傾斜試験機(東洋精機製作所製)にて、加熱された鉄ブロックを2kg/cm<sup>2</sup>の圧力で、約5秒間押し当てて発色させた。発色画像は約110-約150℃の温度域で、ロイコ染料がほぼ完全に発色し、飽和濃度を示した。

## 比較例

実施例の印字試験において、具体例Ⅲ(1)の化合物の熱変性体粉碎粉末の代りに、市販試薬として入手した具体例Ⅲ(1)の化合物そのものを使用した以外は、実施例と同様にして印字試験を行った。その結果、約150℃の温度でもロイコ染料の発色は認められず、約220℃の温度で初めて発

色が認められた。

以上の実施例及び比較例の結果から、本発明は顔色剤として発熱性化合物を使用したことにより、ロイコ染料との溶融反応の効率が飛躍的に向上し、著るしく発色感度の高いものであることが判る。

特許出願人 株式会社 リ コ ー  
代理人 弁理士 池 浦 敏 明  
(ほか1名)

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**